

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10027727  
PUBLICATION DATE : 27-01-98

APPLICATION DATE : 11-07-96  
APPLICATION NUMBER : 08201112

APPLICANT : DIAFOIL CO LTD;

INVENTOR : KUNUGIHARA KAZUHIRO;

INT.CL. : H01G 4/18 H01G 4/18 B29C 55/12 C08J 5/18 // B29K 67:00 C08L 67:00

TITLE : FILM FOR CAPACITOR FOR CAR

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a film which is applied to a capacitor for cars that is excellent in electrical properties at high temperatures by a method wherein a polyethylene naphthalate film specified in Young's modulus in both longitudinal and lateral directions, thermal shrinkage factor, and average surface roughness is used as the above film.

SOLUTION: A polyethylene naphtalate film which is of Young's modulus 500 to 700kg/mm<sup>2</sup> is both longitudinal and lateral directions, thermal shrinkage factor 2% or less when it is thermally treated for 30 minutes at a temperature 150°C, and average surface roughness Ra 0.01 to 0.15μm is used. Polyethylene naphtalate film can be obtained by polycondensing normal naphthalene-2, 6- dicarboxylic acid or its alkyl derivative and ethylene glycol. It is preferable that the film contains fine inert particles so as to be improved in slippage and workability in the manufacture of capacitor.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-27727

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 G 4/18	330		H 01 G 4/18	330Z
B 29 C 55/12			B 29 C 55/12	
C 08 J 5/18	CFD		C 08 J 5/18	CFD
// B 29 K 67:00			H 01 G 4/24	321C

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-201112

(22)出願日 平成8年(1996)7月11日

(71)出願人 000108856

ダイアホイルヘキスト株式会社  
東京都港区芝四丁目2番3号

(72)発明者 桜原 一弘

滋賀県坂田郡山東町井之口347 ダイアホ  
イルヘキスト株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 岡田 敦彦

(54)【発明の名称】自動車搭載コンデンサ用フィルム

(57)【要約】

【課題】 熱を遮蔽し、熱からの回避のために長いリード線を使用する必要が無く、高温下でも電気特性が優れた耐熱性が優れた自動車搭載コンデンサに使用するフィルムを提供する。

【解決手段】 縦方向および横方向のヤング率が共に500~700Kg/mm<sup>2</sup>の範囲、150°Cで30分間熱処理したときの加熱収縮率が縦横共に2%以内、且つ、平均表面粗さRaが0.01~0.15μmの範囲であるポリエチレンナフタレートフィルムからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 縦方向および横方向のヤング率が共に500~700Kg/mm<sup>2</sup>の範囲であり、150°Cで30分間熱処理したときの加熱収縮率が縦横共に2%以内であり、且つ、平均表面粗さRaが0.01~0.15μmの範囲であるポリエチレンナフタレートフィルムから成ることを特徴とする自動車搭載コンデンサ用フィルム。

【請求項2】 フィルムの厚みが1.5~7μmの範囲である請求項1記載のコンデンサ用フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車搭載コンデンサ用フィルムに関し、詳しくは、自動車に搭載するヘッドライト、その他の電気機器に使用する耐熱性、電気特性に優れたコンデンサ用フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、フィルムコンデンサの誘電体としては、一般に二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸配向ポリプロピレンフィルム等のフィルムが使用されている。ところで、自動車に搭載する電気機器に使用されるコンデンサは車体の各部で使用されているが、特にボンネット内部に使用される場合は、その使用環境が屋外の炎天下であり、時にはエンジンの周辺に置かれることもあり、通常の機器の部品として使用される場合以上に耐熱性が要求される。従来のコンデンサは、耐熱性が充分でないため、コンデンサに熱が伝わらない様に熱を遮断したり、長いリード線を用いて温度の上がらない場所に設置する等の対策を講じているのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、熱を遮蔽し、熱からの回避のために長いリード線を使用する必要が無く、高温下でも電気特性が優れた耐熱性が優れた自動車搭載コンデンサに使用するフィルムを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記実情に鑑み、高温下における電気特性が優れた耐熱性のコンデンサの誘電体に使用するフィルムについて鋭意検討を重ねた結果、特定のポリエチレンナフタレートフィルムが上記の特性を高度に満足し得ることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明の要旨は、縦方向および横方向のヤング率が共に500~700Kg/mm<sup>2</sup>の範囲、150°Cで30分間熱処理したときの加熱収縮率が縦横共に2%以内、且つ、平均表面粗さRaが0.01~0.15μmの範囲であるポリエチレンナフタレートフィルムから成ることを特徴とする自動車搭載コンデ

ンサ用フィルムに存する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の自動車搭載コンデンサ用フィルム（以下、フィルムと略記する。）は、ポリエチレンナフタレートから成る。本発明でいうポリエチレンナフタレートとは、その構成単位が実質的にエチレン-2,6-ナフタレート単位から構成されているポリマーを指すが、少量、例えば10モル%以下の割合で第三成分を共重合することによって変性されたものでもよい。ポリエチレンナフタレートは、触媒の存在下で適当な反応条件により、通常ナフタレン-2,6-ジカルボン酸またはそのアルキル誘導体とエチレングリコールとを重縮合させることにより得ることが出来る。

【0007】 前記の第三成分としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、テトラエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール等を挙げることが出来る。上記の第三成分の使用量が10モル%を超える場合は、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが本来有している耐熱性が低下する。上記の第三成分の使用量は、好ましくは5モル%以下である。また、本発明において使用するポリエチレンナフタレートの極限粘度は、通常0.40以上、好ましくは0.6~0.9の範囲である。極限粘度が0.40未満の場合は、重合度が低く、機械的特性が低下する。

【0008】 前記ポリマーは、更に、減圧下または不活性ガス雰囲気下において、その融点以下の温度で加熱処理または固相重合処理をすることも出来る。これらの処理を行うことは、オリゴマー量を低減し、あるいは、極限粘度を高めることが出来るため、コンデンサ用フィルムの原料の処理として好ましい。

【0009】 本発明のフィルムは、コンデンサ作製時の作業性を良好にするため、微細な不活性粒子を含有させて滑り性を改善するのが好ましい。不活性粒子を含有させる方法としては、いわゆる析出粒子法および添加粒子法が挙げられる。

【0010】 上記の析出粒子法とは、ポリエチル製造時に反応系内に溶存している金属化合物、例えばエステル交換反応後の系内に溶存している金属化合物に、リン化合物などを作用させて微細な粒子を析出させる方法であり、この方法は簡便で工業的に容易に採用し得る。

【0011】 また、上記の添加粒子法とは、ポリエチル製造工程から製膜前の溶融混練工程の段階でポリエチルに微粒子を添加する方法である。斯かる微粒子の例としては、酸化ケイ素、酸化チタン、ゼオライト、塩化ケイ素、塩化ホウ素、セライト、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸リチウム、リン酸マグネシウム、フッ化リチウム、酸化アルミニ

ウム、酸化ケイ素、酸化チタン、カオリン、タルク、カーボンブラック、塗化ケイ素、塗化ホウ素および特公昭59-5216号公報に記載された様な架橋高分子の微粒子を挙げることが出来る。

【0012】上記の添加粒子の形状は、球状、塊状または偏平状の何れであってもよく、特に制限されない。これらの微粒子の平均粒径は、特に限定されないが、等価球直径(d50)として、通常0.01~10μm、好ましくは0.05~8μmの範囲から選ばれる。また、配合する微粒子は二種以上の組み合わせであってもよい。

【0013】本発明のフィルムは、上記の様なポリマーを出発原料とする二軸配向フィルムを指すが、その製造方法は、公知の方法を採用することが出来る。すなわち、先ず、溶融重合または固相重合して得たポリエチレンナフタレートを乾燥し、必要に応じて微粒子を添加し、280~320°Cで溶融押出しし、冷却固化させて実質的に非晶質の未延伸シートを得る。次いで、縦方向に120~170°Cの温度で2~5倍延伸し、更に、横方向に120~180°Cで2~5倍延伸する。得られたフィルムは、150~250°Cの範囲で熱処理される。これらの操作は必要に応じ、多段で行ってもよいし、更に、いわゆる弛緩や再延伸を施してもよい。

【0014】上記の様にして得られたフィルムの厚みは、好ましくは1.5~7μm、より好ましくは2.0~6μm、更に好ましくは2.5~5μmの範囲である。フィルム厚みが7μmを超える場合は、同一容量のコンデンサにした際、コンデンサの体積が過大となり、また、フィルム厚みが1.5μm未満の場合は、コンデンサを小型化するには有効であるがフィルムの取り扱い性が悪くなり、且つ、耐熱性が劣るために使用可能温度範囲が狭くなる。特に自動車に搭載する電気機器に使用するコンデンサの場合は、高温での電気特性が劣るために好ましくない。

【0015】本発明のフィルムの縦方向および横方向のヤング率は、500~700Kg/mm<sup>2</sup>の範囲になければならず、好ましくは500~650Kg/mm<sup>2</sup>、更に好ましくは500~620Kg/mm<sup>2</sup>の範囲である。ヤング率が500Kg/mm<sup>2</sup>未満では、フィルムのハンドリング特性が悪いため、コンデンサの収率が悪化する。ヤング率が700Kg/mm<sup>2</sup>を超える場合は、フィルムのハンドリング特性などは優れるが、耐熱性のあるコンデンサを得ることが出来ない。

【0016】すなわち、上記フィルムのヤング率が700Kg/mm<sup>2</sup>を超えるフィルムを得るために、フィルム製造時の延伸倍率を高くしてフィルムの配向を高める必要がある。しかし、延伸倍率が高い場合は、150°Cにおける加熱収縮率が2%以下の低収縮のフィルムを得ることが困難となり、また、フィルム製造の歩留まりが悪化し、フィルムの厚みフレが大きくなり、コンデ

ンサの静電容量や絶縁破壊電圧のフレの原因となる。従って、本発明の目的を達成するためには500~700Kg/mm<sup>2</sup>であることが必須の条件である。

【0017】上記の熱収縮によるコンデンサ素子の変形を抑える観点から、本発明のフィルムは、優れた耐熱性が必要であり、150°C、30分における加熱収縮率は、縦横共に2%以下でなければならず、好ましくは1.8%以下、更に好ましくは1.5%以下の範囲である。前記の加熱収縮率が2%を超える場合は、高温における電気特性が悪化し、本発明の目的が達せられないばかりでなく、フィルムのハンドリング特性、すなわち、スリット時の収率、蒸着時の収率、コンデンサ素子の巻回時の収率などが悪化する。

【0018】本発明のフィルムの平均表面粗さRaは、0.01~0.15μmでなければならず、好ましくは0.03~0.12μm、更に好ましくは0.05~0.1μmの範囲である。平均粗さRaが0.01μm未満では、フィルムの滑り性が劣るために作業性が悪く、また、平均粗さRaが0.15μmを超えた場合は、滑り性は良いがコンデンサ加工時のフィルムずれ、プレス成形時の素子変形を起こし、コンデンサの静電容量が減少する。また、平均粗さRaが0.15μmを超えた場合は、コンデンサに加工したとき、フィルムの突起が大き過ぎてフィルム間に介在する空気により誘電特性が不安定化したり、突起によって絶縁破壊電圧が低下し易くなる。

【0019】コンデンサの製造方法としては、例えば、(1)フィルムにアルミニウムや亜鉛などの金属蒸着を施した後、巻回し、蒸着部の端面にメタリコンを施して電極を設ける方法(巻回法)および(2)フィルムの両面に金属層を形成し、その金属層の表面に表面誘電体層を設けた後、巻回し、スリット後、メタリコンを施す方法(積層法)が例示できる。

【0020】本発明のフィルムを使用したコンデンサは、自動車搭載電気機器用途に適し、すなわち、高温条件下でも長時間コンデンサの電気特性を高く保持することが出来る。前記自動車搭載電気機器としては、自動車ヘッドライト、カーエアコン、カーオーディオ等を例示することが出来るが、勿論これらに限定されない。

【0021】

【実施例】以下、本発明を、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中「部」とあるは「重量部」を示す。本発明における種々の物性および特性の測定方法、定義は次の通りである。

【0022】(1) <微粒子の平均粒径(d50)> 遠心沈降式粒度分布測定装置((株)島津製作所製商品「SA-CP3」)を使用し、ストークスの抵抗則に基づく沈降法によって粒子の大きさを測定した。測定によ

り得られた粒子の等価球形分布における積算（体積基準）50%の値を平均粒径（d50）とした。

【0023】(2) <密度（密度勾配管法）>

n-ヘプタンと四塩化炭素の混合液で形成された密度勾配管に標準密度のフロートを入れ、そのフロートの位置と、試料が安定する位置との対比により試料の密度を決定した。尚、測定温度は25°Cで行なった。

【0024】(3) <フィルム厚み>

幅W(cm)、長さL(cm)のフィルム試片を作成し、試片の重さをG(g)、密度をd(g/cm³)としたとき、フィルムの厚さt(μm)は、次式により計算した。

【0025】

$$【数1】 t = G / (W \times L \times d) \times 10000$$

【0026】(4) <ヤング率>

引張試験機（（株）インテスコ製商品「インテスコモデル2001型」）を使用し、温度23°C、湿度50%RHに調節された室内において、長さ300mm、幅20mmの試料フィルムを10%/minのひずみ速度で引張り、引張応力-ひずみ曲線を求め、初めの直線部分を用いて次式によって計算した。

【0027】

$$【数2】 E = \Delta \sigma / \Delta \epsilon$$

ここに、E=ヤング率(kg/mm²)

△σ=直線部分の2点の引張前の平均断面積当たりの応力値の差

△ε=上記2点のひずみ値の差

【0028】(5) <150°Cにおける熱収縮率(%)>

150°C雰囲気中、無張力の条件下、長さL1(mm)のサンプルフィルムを30分間熱処理し、処理後の長さをL2(mm)とし、熱収縮率(%)を次式により算出した。

【0029】

【数3】

$$\text{熱収縮率(%)} = (L_1 - L_2) / L_1 \times 100$$

【0030】(6) <中心線平均粗さ(Ra)>

表面粗さ測定機（（株）小坂研究所社製商品「(SE-3F)」）を使用し、次の様にして求めた。すなわち、得られたフィルム断面曲線から、その中心線の方向に基準長さ(2.5mm)の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をx軸、離倍率の方向をy軸として粗さ曲線 $y = f(x)$ で表わしたとき、次式で与えられた値を(μm)で求める。同様にして、試料フィルム表面から10本の断面曲線を求め、これらの断面曲線から10個の中心線平均粗さの値を求め、その平均値を本発明における中心線平均粗さとした。尚、触針の先端半径は2μm、荷重は30mgとし、カットオフ値は0.08mmとした。

【0031】

【数4】

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

【0032】(7) <耐電圧特性>

JIS C-2319に準じて測定を行った。すなわち、10kV直流耐電圧試験器を使用し、23°C、50%RHの雰囲気下にて、100V/秒の昇圧速度で上昇させつつ、フィルムが絶縁破壊し、短絡したときの電圧を読み取り、耐電圧特性とした。

【0033】(8) <静電容量の変化>

以下の様にしてコンデンサを製造して評価した。

【0034】(コンデンサの製造)：抵抗加熱型金属蒸着装置を使用し、真空室の圧力を10-4 Torr以下とし、フィルム表面にアルミニウムを450Åの厚さに蒸着した。その際、フィルムの長手方向にマージン部を有するストライプ状に蒸着した（蒸着部の幅8mm、マージン部の幅1mmの繰り返し）。得られた蒸着フィルムを、蒸着部およびマージン部のそれぞれ中央の位置で長手方向にスリットし、左または右に幅0.5mmのマージン部を有する4.5mm幅のテープ状フィルムを得た。

【0035】得られた左マージン及び右マージンの蒸着フィルム各1枚づきを、幅方向に非マージン側が0.5mmづつはみ出す様に2枚のフィルムをずらして重ね、巻回して巻回体を得た。この巻回体を温度140°C、圧力50Kg/cm²、5分間プレスした。プレス後の巻回体の両端面にメタリコンを溶射し、リード線を付した後、液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂を含浸して含浸層を形成し、更に、粉末状エポキシ樹脂を加熱溶融することにより最低厚さ0.5mmの外装を形成して、静電容量0.1μFのフィルムコンデンサを得た。

【0036】(静電容量の変化率)：温度60°C、湿度95%RHの雰囲気下、コンデンサの電極間に60V/μmの直流電圧を印加しつつ1000時間放置し、その前後の静電容量を測定して静電容量の変化率を求めた。すなわち、1000時間後の静電容量から初期静電容量を差し引いた値を、初期静電容量で除して百分率で表記した。

【0037】実施例1

(ポリエチレンナフタレートの製造)：先ず、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル100部、エチレングリコール65部およびエステル交換触媒として酢酸マグネシウム0.09部を使用し、常法に従いエステル交換反応を行った後、粒径1.0μmのシリカ粒子0.4部をエチレングリコールスラリーとして添加した。次いで、重合触媒として三酸化アンチモン0.04部を添加した後、常法に従って重縮合反応を進め、極限粘度0.55のポリマーを得、更に固相重合を行い、最終的に極限粘度0.63のポリエチレンナフタレートを得た。

【0038】(フィルムの製造) : 先ず、上記のポリマー及び添加剤を押出機に投入し、295°Cで溶融混練し、スリット状ダイより40°Cの冷却ロール上にシート状に押し出し、静電印加冷却法を使用して冷却ロールにより急冷して無定形シートを得、次いで、当該無定形シートを縦方向に130°Cで4.2倍、横方向に132°Cで4.2倍延伸した。得られたフィルムを235°Cで3秒間熱処理し、厚み5μmの二軸配向フィルムを得た。以上の様にして得たフィルムの諸特性およびコンデンサに加工後の電気特性を評価し、表1に示した。得られたフィルムの特性は何れも本発明の目的を十分満足し得るものであり、このフィルムを使用して製造したコンデンサは、耐熱性に優れ、自動車搭載電気機器用として優れた特性を有していた。

## 【0039】実施例2および3

実施例1において、フィルムの製造条件(フィルム厚さ、熱処理温度)を表1の様に変更した以外は、実施例1と同様にして二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムを実施例1と同様の方法でコンデンサに加工した。フィルムの特性およびコンデンサに加工後の電気特性を表1に示す。得られたフィルムの特性は実施例1で得られたフィルムと同様に、何れも本発明の目的を十分満足し得るものであり、このフィルムを使用して製造したコンデンサは耐熱性に優れ、自動車搭載電気機器用として優れた特性を有していた。

## 【0040】

## 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
延伸倍率	縦方向	4.2	4.2	4.2
	横方向	4.2	4.2	4.2
熱処理温度 (°C)		235	235	240
フィルム厚み (μm)		5.0	3.0	3.0
ヤング率	縦方向	530	550	550
	横方向	560	580	560
150°C 30分間 熱収縮率	縦方向	1.0	1.0	0.6
	横方向	0.9	0.8	0.5
Ra (μm)		0.07	0.09	0.09
耐電圧 (KV)		0.55	0.55	0.55
静電容量変化率 (%)		-5	-10	-5

## 【0041】比較例1

実施例1において、平均粒径1.0μmのシリカ粒子を、0.1部に変更した以外は、実施例1と同様の方法で二軸配向フィルムの製造を行ったが、フィルムの滑り性が悪いため、ロールにシワが入るなど作業性が悪く、良好なロールフィルムは製造できなかったため、コンデンサは製造しなかった。得られたフィルムの特性のみを評価し、その結果を表2に示した。フィルムの滑り性に関連する平均表面粗さRaは0.003μmであった。

## 【0042】比較例2

実施例1において、平均粒径1.0μmのシリカ粒子

を、1.0部に、フィルム厚さを3.0μmに変更した以外は、実施例1と同様の方法で二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムを実施例1と同様の方法でコンデンサに加工し、フィルムの特性およびコンデンサに加工後の電気特性を評価し、その結果を表2に示した。得られたフィルムは耐電圧特性が低く、自動車用搭載機器用コンデンサとして不満足であった。

## 【0043】比較例3および4

実施例1において、フィルムの製造条件を表2(延伸倍率または熱処理温度、フィルム厚さ)の様に変更した以外は、実施例1と同様にして二軸配向フィルムを得た。

得られたフィルムを実施例1と同様の方法でコンデンサに加工し、フィルムの特性およびコンデンサの電気特性を評価して、その結果を表2に示した。得られたフィルムを使用して製造したコンデンサは、何れも熱収縮率が大きく、高温条件下、長時間使用による静電容量の低下

が大きく、自動車用コンデンサとして不適当なものであった。

## 【0044】

## 【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
延伸倍率	縦方向	4.2	4.2	5.6	4.2
	横方向	4.2	4.2	4.5	4.2
熱処理温度 (°C)		235	235	235	220
フィルム厚み (μm)		5.0	3.0	3.0	3.0
ヤング率	縦方向	530	540	800	540
	横方向	560	570	620	550
150°C 30分間 熱収縮率	縦方向	1.0	1.0	2.5	3.6
	横方向	1.0	0.9	2.3	3.2
Ra (μm)		0.003	0.18	0.09	0.09
耐電圧 (KV)	—	—	0.30	0.50	0.45
静電容量変化率 (%)	—	—	-20	-35	-35

## 【0045】

【発明の効果】本発明の自動車搭載コンデンサ用フィルムは、従来のフィルムコンデンサに比べ耐熱性、高温で

の電気特性が優れ、このフィルムを使用したコンデンサは、特に、耐熱性が必要とされる自動車に搭載する電気機器用として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08L 67:00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所